OXETANE COMPOUND AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP2000026444 **Publication date:** 2000-01-25

Inventor:

SUGIYAMA NAOKI; SEKIGUCHI MANABU; SATO

HOZUMI

Applicant:

JSR CORP

Classification:

- international:

C07D305/06; B01J31/02; C07B61/00; C07D407/04; C07D409/04; C07B61/00; C07D305/00; B01J31/02; C07B61/00; C07D407/00; C07D409/00; C07B61/00;

(IPC1-7): C07B61/00; C07D305/06; B01J31/02;

C07D407/04; C07D409/04

- European:

Application number: JP19980194815 19980709 Priority number(s): JP19980194815 19980709

Report a data error here

Abstract of JP2000026444

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a new oxetane compound excellent in radical polymerization reactivity and cationic polymerization reactivity, and copolymerizability with a poorly compatible fluorovinyl monomer as well, and useful as e.g. a photocurable component. SOLUTION: This new oxetane compound is a compound of formula I (R1 is H, an alkyl, F, a fluoroalkyl, allkyl, an aryl, furyl or thienyl; R2 to R4 are each H or a 1-6C alkyl; (m) and (n) are each 1-10), e.g. 2-(3-methyl-3- oxetanemethoxy)ethyl vinyl ether. The compound of formula I is obtained by reaction between an oxetane alcohol of formula II and a halogenated vinyl ether compound of formula III (X is a halogen) in the presence of a phase- transfer catalyst such as a quaternary ammonium salt.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許 (JP) (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-26444 (P2000-26444A)

(43)公開日 平成12年1月25日(2000.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号		FΙ					テーマコード(参考)
C 0 7 D 305/06			C 0 7 D 305/06					4 C 0 4 8
B 0 1 J 31/02			В0	1 J 3	1/02		х	4 C 0 6 3
B013 01/02	102						102X	4H039
C 0 7 D 407/04	305		C 0	7 D 40	7/04		305	
409/04	305						305	
405/04	000	審查請求	未請求	請求項	の数10	OL	(全 17 頁)	最終頁に続く
(21)出願番号	特顯平 10-194815		(71)	出願人	000004 ジェイ		:	
(22)出顧日	平成10年7月9日(1998	東京都中央区築地2丁目11番24号 (72)発明者 杉山 直樹 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内						
			(72)	発明者	関口 東京都	学 中央区		1番24号 ジェイ
			(74)	代理人	100086	759		11名)
								最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オキセタン化合物およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 ラジカル重合反応性およびカチオン重合反応 性に優れるとともに、他の共重合性モノマーとの相溶性 や共重合性に優れたオキセタン化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式(1)で表されるオキセタン 化合物。

【化1】

$$R^{1} = (CHz)_{m} \qquad (CHz)_{n} \qquad C = C \qquad R^{3} \qquad (1)$$

[一般式(1)中、置換基R1は、水素原子、アルキル 基、フッ素原子、フルオロアルキル基、アリル基、アリ ール基、フリル基またはチエニル基であり、置換基

R²、R³およびR⁴は、それぞれ水素原子または炭素数 が1~6のアルキル基であり、mおよびnは、それぞれ 1~10の整数である。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で表されるオキセタン 化合物。

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} & C = C \\
\hline
 & C = C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^{3} & (1) \\
\hline
 & C = C
\end{array}$$

[一般式(1)中、置換基 R^1 は、水素原子、アルキル基、フッ素原子、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、置換基 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子または炭素数が $1\sim6$ のアルキル基であり、mおよび R^4 は、それぞれ $1\sim10$ の整数である。]

【請求項2】 前記置換基 R^2 、 R^3 および R^4 が、それぞれ水素原子である請求項1に記載のオキセタン化合物。

【請求項3】 前記置換基 R^1 が、水素原子または炭素数 $1\sim4$ のアルキル基である請求項1または2に記載のオキセタン化合物。

【請求項4】 前記繰り返し数mが $1\sim4$ の整数であり、かつ、前記繰り返し数nが $2\sim5$ の整数である請求項 $1\sim3$ のいずれか一項に記載のオキセタン化合物。

【請求項5】 下記一般式(1)で表されるオキセタン 化合物の製造方法において、下記一般式(2)で表され るオキセタンアルコール化合物と、下記一般式(3)で 表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、相間移 動触媒の存在下に反応させることを特徴とするオキセタ ン化合物の製造方法。

【化2】

$$\begin{array}{c|c}
R^{1} & C = C \\
\hline
R^{2} & C = C
\end{array}$$

[一般式(1)中、置換基R¹ は、水素原子、アルキル基、フッ素原子、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、置換基R²、R³ およびR⁴ は、それぞれ水素原子または炭素数が1~6のアルキル基であり、mおよびnは、それぞれ1~10の整数である。]

【化3】

[一般式(2)中、置換基R¹ および繰り返し数mは、 一般式(1)の内容と同一である。] 【化4】

$$X \xrightarrow{\text{CCH2} 1_{\text{R}}} C = C \xrightarrow{\text{R}^3} (3)$$

[一般式(3)中、置換基R²、R³、R⁴ および繰り返し数nは、それぞれ一般式(1)の内容と同一であり、Xはハロゲン原子である。]

【請求項6】 前記一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物1モルに対して、前記一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物を、0.1~10モルの範囲内で反応させてなる請求項5に記載のオキセタン化合物の製造方法。

【請求項7】 前記一般式(3)で表されるハロゲン化 ビニルエーテル化合物におけるハロゲン原子が、クロル またはブロムであることを特徴とする請求項5または6 に記載のオキセタン化合物の製造方法。

【請求項8】 前記相間移動触媒が、4級アンモニウム 塩および4級ホスホニウム塩あるいはいずれか一方の化 合物である請求項5~7のいずれか一項に記載のオキセ タン化合物の製造方法。

【請求項9】 前記一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物と、前記一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、アルカリ条件下に反応させてなる請求項5~8のいずれか一項に記載のオキセタン化合物の製造方法。

【請求項10】 前記一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物と、前記一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、0~100℃の範囲内の温度で反応させてなる請求項5~9のいずれか一項に記載のオキセタン化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、オキセタン化合物 およびその製造方法に関する。より詳しくは、ラジカル 重合反応性およびカチオン重合反応性に優れるととも に、他の不飽和モノマー(ビニルモノマー等)との相溶性および共重合性に優れたオキセタン化合物およびその オキセタン化合物が効率的に得られる製造方法に関する。

[0002]

【従来の技術】耐熱性や各種被着体に対する接着性に優れ、またカチオン重合性に優れていることから、光硬化性組成物における光硬化成分としてエポキシ樹脂が多用されている。しかしながら、従来のエポキシ樹脂を使用した光硬化性組成物は、酸、アルカリ存在下では、反応を制御することが容易でなく、室温でも反応してしまい、保存安定性や使い勝手に乏しいという問題が見られた。そのため、エポキシ樹脂を使用した光硬化性組成物において、光硬化成分と、光硬化触媒とを物理的に分けて、いわゆる二液タイプとするなどの提案がなされている。しかしながら、使用前に光硬化成分と光硬化触媒と

を均一に混合しなければならず、使い勝手が悪く、ま た、混合不足による光硬化不良等も生じやすかった。

【0003】そこで、エボキシ樹脂に代わるカチオン重合可能な樹脂として、オキセタン化合物が提案されている。例えば、特開平6-16804号公報、特開平7-53711号公報、特開平7-62082号公報、特開平9-31186号公報、特開平7-173279号公報および特開平9-143259号公報には、オキセタン基以外のエーテル結合を含まないオキセタン化合物を主成分とした光硬化性オキセタン組成物(活性エネルギー線硬化型組成物)が開示されている。

【0004】さらに、特開平7-17958号公報には、下記一般式(4)で表されるオキセタン化合物、かかるオキセタン化合物とカチオン性光重合開始剤とからなる紫外線硬化性組成物および、パティソン(Pattison, J. Am. Chem. Soc., 1958,79)の合成方法を利用したオキセタン化合物の製造方法が開示されている。

【0005】 【化4】

$$T^{I} \longrightarrow CH = C \longrightarrow T^{2}$$
 (4)

【0006】 [一般式(4)中、 T^1 は、水素原子、炭素数が $1\sim$ 6のアルキル基、フッ素原子、炭素数が $1\sim$ 6のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、 T^2 は炭素数が $1\sim$ 6のアルキル基であり、 T^3 は水素原子または炭素数が $1\sim$ 6のアルキル基である。]

【0007】しかしながら、上述したオキセタン化合物は、ラジカル重合性に乏しく、他のビニルモノマーとの共重合性に乏しいという問題が見られた。また、一般式(4)で表されるオキセタン化合物を合成するのにパティソンの合成方法を利用しているが、かかる合成方法では、分子内にオキセタン基以外のエーテル結合を複数個含有させたオキセタン化合物を合成することは出来なかった。

[0008]

【発明が解決しようとする課題】本発明の発明者らは鋭意検討した結果、オキセタン化合物の分子内にオキセタン基以外のエーテル結合を複数個含有させることにより、上述した問題を解決できることを見出した。すなわち、分子内にオキセタン基以外のエーテル結合を複数個含有させることにより、オキセタン化合物における不飽和基のラジカル重合性を著しく速め、しかもオキセタン化合物におけるオキセタン基のカチオン重合性をそのまま維持できることを見出した。

【0009】また、分子内にオキセタン基以外のエーテル結合を複数個含有させることにより、他の共重合性モ

ノマーとの相溶性も向上し、さらに、ラジカル重合性が 向上したことと相まって、均一な共重合体が得られるこ とを見出した。よって、本発明は、ラジカル重合反応性 およびカチオン重合反応性に優れ、しかも共重合性にも 優れたオキセタン化合物を提供することを目的とする。 また、本発明の別の目的は、オキセタン化合物が効率的 に得られる製造方法を提供することを目的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)で表される、分子内にオキセタン基以外の複数個のエーテル結合を含有してなるオキセタン化合物である。

【0011】 【化5】

$$R^{1} = \frac{(CH_{2})_{m}}{O} = \frac{R^{2}}{C} = C = \frac{R^{3}}{R^{4}}$$
 (1)

【0012】 [一般式 (1) 中、置換基 R^1 は、水素原子、アルキル基、フッ素原子、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基であり、置換基 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子または炭素数が $1\sim6$ のアルキル基であり、mおよび R^4 は、それぞれ R^4 は、それぞれ R^4 に、それぞれ。

【0013】このような構造とすることにより、ラジカル重合反応性およびカチオン重合反応性にそれぞれ優れ、しかも他の共重合性モノマーとの相溶性にも優れたオキセタン化合物とすることができる。

【0014】また、本発明のオキセタン化合物を構成するにあたり、不飽和基における置換基 R^2 、 R^3 および R^4 がそれぞれ水素原子であることが好ましい。

【0015】また、本発明のオキセタン化合物を構成するにあたり、置換基 R^1 が水素原子または炭素数 $1\sim 4$ のアルキル基であることが好ましい。

【0016】また、本発明のオキセタン化合物を構成するにあたり、繰り返し数mが1~4の整数であり、かつ、繰り返し数nが2~5の整数であることが好ましい。

【0017】また、本発明の別の態様は、上記した一般式(1)で表されるオキセタン化合物の製造方法であり、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物と、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、相間移動触媒の存在下に反応させることを特徴とするオキセタン化合物の製造方法に関する。

[0018]

【化6】

【0019】[一般式(2)中、置換基R1 および繰り

返し数mは、一般式(1)の内容と同一である。] 【0020】 【化7】

$$X \xrightarrow{\text{ICH}_2 \mid_{\Pi}} C = C \xrightarrow{\mathbb{R}^3} (3)$$

【0021】[一般式(3)中、置換基R²、R³、R 4、および繰り返し数nは、それぞれ一般式(1)の内 容と同一であり、Xはハロゲン原子である。]

【0022】このような製造方法とすることにより、ラジカル重合反応性およびカチオン重合反応性に優れ、しかも他の共重合性モノマーとの相溶性にも優れたオキセタン化合物を、効率良く製造することができる。

【0023】また、本発明のオキセタン化合物の製造方法を実施するにあたり、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物1モルに対して、前記一般式

(3) で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物を、 $0.1 \sim 10$ モルの範囲内で反応させることが好ましい。

【0024】また、本発明のオキセタン化合物の製造方法を実施するにあたり、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物におけるハロゲン原子が、クロルまたはブロムであることが好ましい。

【0025】また、本発明のオキセタン化合物の製造方法を実施するにあたり、相間移動触媒が、4級アンモニウム塩および4級ホスホニウム塩あるいはいずれか一方の化合物であることが好ましい。

【0026】また、本発明のオキセタン化合物の製造方法を実施するにあたり、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物と、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、アルカリ条件下に反応させることが好ましい。

【0027】また、本発明のオキセタン化合物の製造方法を実施するにあたり、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物と、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、0~100℃の範囲内の温度で、反応させることが好ましい。

[0028]

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態を、オキセタン化合物の構造、オキセタン化合物の製造方法およびオキセタン化合物の使用例 (光硬化性組成物)の観点から、それぞれ具体的に説明する。

【0029】[第1の実施形態]本発明における第1の 実施形態は、一般式(1)で表される分子内にオキセタン基以外の複数個のエーテル結合を含有してなるオキセタン化合物である。

【0030】(1)構造例

オキセタン化合物の構造の一例について、図1に示す赤 外吸収スペクトルおよび図2に示すプロトン-NMRス ペクトルに基づいて説明する。 【0031】かかる赤外吸収スペクトルは、下式(5)に示す2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテル(実施例1)に関するものであり、フーリエ型赤外分光装置<math>JIR-5500(日本電子(株)製)を用いて、測定したものである。横軸に波数(cm^{-1})が採って示してあり、縦軸に赤外吸収比(%)が採って示してある。

[0032]

【化8】

【0033】図1に示す赤外吸収スペクトルから理解されるように、波数977cm⁻¹に、オキセタン環の振動に帰属する顕著なピークが表れている。また、波数1618cm⁻¹に、ビニル基の伸縮振動に帰属する顕著なピークが表れている。さらに、波数1128cm⁻¹に、メトキシ部分のエーテル結合に帰属するピークが表れており、波数1047cm⁻¹および波数1203cm⁻¹にビニル基に隣接したエーテル結合に帰属するピークが表れている。よって、このような波数にそれぞれ赤外吸収ピークが表れていれば、オキセタン環、ビニル基および複数のエーテル結合を有していることが確認できる。したがって、第1の実施形態であるオキセタン化合物である可能性が高いと言える。

【0034】また、図2に示すプロトン-NMRスペクトルは、 $2-(3-x+\nu-3-x+v-2)$ エチルビニルエーテル(実施例1)に関し、プロトン-NMR測定装置JNM-EX90(日本電子(株))を用いて、溶媒CDC 1_3 、分解能90MHzの条件で測定したものである。横軸に δ (ppm)が採って示してあり、縦軸に水素強度が採って示してある。詳細なデータは実施例1において説明するが、プロトン-NMRスペクトル上、 $2-(3-x+\nu-3-x+v-2)$ エチルビニルエーテルの有する水素に帰属したピークが、 $\delta=1$. 3、3. 5、3. 7、3. 9、4. 0~4. 2、4. 3~4. 5 3 3 5 5 等に表れている。【0035】(2)置換基

次に、一般式(1)で表されるオキセタン化合物における置換基について説明する。まず、一般式(1)中の置換基 R^1 は、上述したように水素原子、アルキル基、フッ素原子、フルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基またはチエニル基である。但し、不飽和基におけるラジカル反応性やオキセタン環のカチオン重合性がより優れている観点から、置換基 R^1 としては、炭素数 $1\sim4$ のアルキル基がより好ましく、さらに好ましくはメチル基およびエチル基である。

【0036】また、一般式(1)中の置換基 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ水素原子または炭素数が $1\sim6$

のアルキル基であるが、水素原子であることがより好ましい。かかる置換基 R^2 、 R^3 および R^4 がそれぞれ水素原子の場合、オキセタン化合物のラジカル反応速度が特に速くなるためである。なお、置換基 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ同一でも、異なっていても良い。

【0037】また、一般式 (1) 中の繰り返し数mは $1\sim10$ の整数である。但し、ビニル基におけるラジカル 反応性がより優れており、しかも、オキセタン化合物を 製造する際の原料同士の反応が容易に生じる観点から、 繰り返し数mを、 $1\sim4$ の範囲内の整数とするのがより 好ましい。

【0038】また、一般式 (1) 中の繰り返し数nについても $1\sim10$ の整数であるが、ビニル基におけるラジカル反応性がより優れており、しかも、オキセタン化合物を製造する際の原料同士の反応が容易に生じる観点から、繰り返し数nを、 $2\sim5$ の範囲内の整数とするのがより好ましい。

【0039】(3)共重合モノマー

第1の実施形態におけるオキセタン化合物は、他の共重 合モノマーと相溶性や共重合性に優れているという特徴 がある。したがって、各種の共重合モノマーとともに、 均一な共重合体を得ることができる。ここで、併用可能 な好ましい共重合モノマーとして、

●エチレン性不飽和モノマー(フッ素系不飽和モノマー 以外)

②フッ素系不飽和モノマー が挙げられる。

【0040】のエチレン性不飽和モノマー

エチレン性不飽和モノマーは、エチレン性不飽和結合 (C=C)を分子中に有する化合物であり、1分子中に 1個のエチレン性不飽和結合を有する単官能モノマー、および1分子中に2個以上のエチレン性不飽和結合を有する多官能モノマーと定義することができる。なお、共重合モノマーを添加した場合には、後述するラジカル性 光重合開始剤や熱分解型のラジカル発生剤を添加して、オキセタン化合物と共重合させることが好ましい。

【0041】したがって、エチレン性不飽和モノマーである単官能性モノマーとしては、例えば(メタ)アクリロイルモルホリン、7ーアミノー3,7ージメチルオクチル(メタ)アクリレート、イソブトキシメチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、エチルシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エーオクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエン(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル

クリレート、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド テトラクロロフェニル (メタ) アクリレート、2ーテト **ラクロロフェノキシエチル(メタ)アクリレート、テト ラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、テトラブロ** モフェニル (メタ) アクリレート、2-テトラブロモフ ェノキシエチル (メタ) アクリレート、2-トリクロロ フェノキシエチル (メタ) アクリレート、トリブロモフ ェニル (メタ) アクリレート、2 - トリブロモフェノキ シエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メ タ) アクリレート、ビニルカプロラクタム、N-ビニル ピロリドン、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、 ブトキシエチル (メタ) アクリレート、ペンタクロロフ ェニル (メタ) アクリレート、ペンタブロモフェニル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレー ト、メチルトリエチレンジグリコール (メタ) アクリレ ートが挙げられる。

【0042】また、上述した単官能性モノマーのうち、耐候性を確保する目的で芳香環を含有しないアクリレートモノマーがより好ましい。このようなアクリレートモノマーとしては、例えば、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、メチルトリエチレンジグリコール(メタ)アクリレート、メチルトリエチレンジグリコール(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0043】また、エチレン性不飽和モノマーのうち、 多官能性モノマーとしては、例えばエチレングリコール ジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルジ(メ タ) アクリレート、トリエチレングリコールジアクリレ ート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレー ト、トリシクロデカンジイルジメチレンジ (メタ) アク リレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌ レートジ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキ シエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレー ト、カプロラクトン変性トリス(2-ヒドロキシエチ ル) イソシアヌレートトリ(メタ) アクリレート、トリ メチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、エチレ ンオキシド(以下「EO」という。)変性トリメチロー ルプロパントリ (メタ) アクリレート、プロピレンオキ シド(以下「PO」という。)変性トリメチロールプロ パントリ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコ ールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコール ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジ ルエーテルの両末端 (メタ) アクリル酸付加物、1.4 - ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘ キサンジオールジ (メタ) アクリレート、ペンタエリス リトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリト

ールテトラ (メタ) アクリレート、ポリエステルジ (メ タ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリト ールヘキサ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性 ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、 ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレー ト、EO変性ビスフェノールAジ (メタ) アクリレー ト、PO変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレー ト、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレ ート、PO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリ レート、EO変性ビスフェノールFジ (メタ) アクリレ ート、フェノールノボラックポリグリシジルエーテルの (メタ) アクリレートなどが例示される。

【0044】これらの多官能性モノマーの中でも、耐候 性あるいは耐熱性がより優れていることから芳香環を含 有しないアクリレートモノマーが好ましい。したがっ て、例えば、エチレングリコールジ (メタ) アクリレー ト、ジシクロペンテニルジ (メタ) アクリレート、トリ エチレングリコールジアクリレート、テトラエチレング リコールジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジ イルジメチレンジ (メタ) アクリレート、トリメチロー ルプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリス リトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリス リトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリス リトールテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。 【0045】また、上述した単官能モノマーおよび多官 能モノマーは、それぞれ別個に使用することもできる し、あるいは単官能モノマーと多官能モノマーとを組み 合わせて使用することも好ましい。このような組み合わ せに使用する多官能モノマーとしては、上述したものの うち、トリ(メタ)アクリレート化合物、テトラ(メ タ) アクリレート化合物、ペンタ(メタ) アクリレート 化合物、ヘキサ(メタ)アクリレート化合物の中から選 択することが好ましい。これらのうち、トリメチロール プロパントリ (メタ) アクリレート、EO変性トリメチ ロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジペンタエ リスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエ リスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジトリメチ ロールプロパンテトラ(メタ)アクリレートが特に好ま

【0046】② フッ素系不飽和モノマー

フッ素系不飽和モノマー(単に、フッ化化合物と称する 場合がある。)としては、下記一般式(6)で表される 化合物が好ましい。

[0047]

【化9】

【0048】[一般式(6)中、置換基R⁵ は、水素原 子、フッ素原子または塩素原子であり、置換基R6は、 水素原子、フッ素原子、フルオロアルキル基、アルコキ シ基またはフッ化アルコキシ基で表される基である。] 【0049】また、一般式(6)で表されるフッ化化合 物の種類は特に制限されるものではないが、例えば、テ トラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、 3、3、3-トリフルオロプロピレン、フッ化ビニリデ ン、あるいは、アルキルパーフルオロビニルエーテル類 もしくはアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテ ル類;パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフ ルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロ ピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエ ーテル)、パーフルオロ(イソブチルビニルエーテル) 等のパーフルオロ (アルキルビニルエーテル)類:パー フルオロ (プロボキシプロピルビニルエーテル) 等のパ ーフルオロ (アルコキシアルキルビニルエーテル)類; および2,2,2ートリフルオロエチル (メタ) アクリ レート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メ タ) アクリレート、2, 2, 3, 3, 3ーペンタフルオ ロプロピル (メタ) アクリレート、2-(パーフルオロ ブチル) エチル (メタ) アクリレート、2 - (パーフル オロヘキシル) エチル (メタ) アクリレート、2-(パ ーフルオロオクチル) エチル (メタ) アクリレート等を 挙げることができる。

【0050】なお、これらのフッ化化合物は、1種を単独で使用することもできるし、また、2種以上を組合わせて使用することも好ましい。例えば、ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテルとの併用、あるいは、ヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロアルコキシアルキルパーフルオロビニルエーテルとの併用が好ましい。

【0051】次に、オキセタン化合物をラジカル重合する際に添加する共重合モノマーの添加量について説明する。すなわち、共重合モノマーの添加量は特に制限されるものではないが、例えば、オキセタン化合物100重量部に対して、0.1~1000重量部の範囲内の値とするのが好ましい。共重合モノマーの添加量が0.1重量部未満となると、添加効果が発現しない傾向があり、一方、1000重量部を超えると、均一に混合したり、あるいは光硬化性が低下する傾向がある。したがって、共重合モノマーの添加量を1.0~100重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、2.0~30重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0052】[第2の実施形態]第2の実施形態は、一

般式(1)で表されるオキセタン化合物の製造方法である。

【0053】(1)原料

まず、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造する際の原料について説明する。すなわち、脱ハロゲン化水素反応であるモトイの方法(Motoi、et. Al., Bull. Chem. Soc.Jpn.61,1998)に準拠して、オキセタン化合物を製造できるものであれば、いずれの原料も使用することができる。具体的には、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物と、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物とのエーテル化反応により、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造することができる。

【0054】より具体的な一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物としては、3ーメチルー3ーオキセタンメタノール、3ーメチルー3ーオキセタンプロパノール、3ーエチルー3ーオキセタンメタノール、3ーエチルー3ーオキセタンメタノール、3ーエチルー3ーオキセタンエタノール、3ープロピルー3ーオキセタンエタノール、3ープロピルー3ーオキセタンプロパノール、3ープロピルー3ーオキセタンプロパノール等の1種単独あるいは2種以上の組合わせが挙げられる。

【0055】また、より具体的な一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物としては、2-クロルエチルビニルエーテル、2-ブロムエチルビニルエーテル、3-クロルプロピルビニルエーテル、3-ブロムプロピルビニルエーテル、4-ブロムブチルビニルエーテル等の1種単独あるいは2種以上の組合わせが挙げられる。

【0056】また、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物と、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物との反応割合は特に制限されるものではないが、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物1モルあたり、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物を0.1~10モルの範囲内で反応させることが好ましい。ハロゲン化ビニルエーテル化合物の割合がこのような範囲外となると、未反応モノマーが多く残留し、オキセタン化合物のラジカル反応性が低下する傾向がある。したがって、一般式(2)で表されるオキセタンアルコール化合物1モルあ

(2)で表されるオキセタンアルコール化合物1モルあたり、一般式(3)で表されるハロゲン化ビニルエーテル化合物を0.3~3.0モルの範囲内で反応させることがより好ましい。

【0057】(2)反応温度

次に、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造する際の反応温度について説明する。かかる反応温度は、オキセタン化合物の収率等を考慮して定められるが、例えば、0~100℃の範囲内の温度が好ましい。反応温度が0℃未満となると、反応原料の反応性が著し

く低下し、収率が極端に低下する傾向があり、一方、反応温度が100℃を超えると、使用可能な有機溶媒の種類が限定される傾向がある。したがって、オキセタン化合物を製造する際の反応温度を、10~90℃の範囲内の値とするのがより好ましく、20~80℃の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0058】(3) 反応時間

次に、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造する際の反応時間について説明する。かかる反応時間は、オキセタン化合物の収率や反応温度等を考慮して定められるが、例えば、0~100℃の反応温度において、10分~100時間の範囲内の値とするのが好ましい。反応時間が10分未満となると、未反応原料が多く残留する傾向があり、一方、反応時間が100時間を超えると、生産性が低下する傾向がある。したがって、オキセタン化合物を製造する際の反応時間を、30分~50時間の範囲内の値とするのがより好ましく、1~10時間の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0059】(4)反応雰囲気(pH)

次に、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造する際の反応雰囲気(pH)について説明する。かかる反応雰囲気(pH値)は、オキセタン化合物の収率等を考慮して定められるが、例えば、 $5\sim14$ の範囲内の値とするのが好ましい。pH値が5未満となると、副反応が生じやすくなり、収率が低下する傾向があり、一方、pH値が14を超えると、使用原料の種類が過度に制限される傾向がある。したがって、オキセタン化合物を製造する際のpH値を、 $6\sim14$ の範囲内の値とするのがより好ましく、 $7\sim14$ の範囲内の値とするのがさらに好ましい。なお、このような範囲内の値にpH値を調整するために、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを添加使用することが好ましい。

【0060】(5)相間移動触媒

次に、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造する際に使用する相間移動触媒について説明する。かかる相間移動触媒は、オキセタンアルコール化合物とハロゲン化ビニルエーテル化合物との反応性を向上させるために添加するが、例えば、原料の総量を100重量部としたときに、相間移動触媒の添加量を0.1~30重量部の範囲内の値とするのが好ましい。相間移動触媒の添加量が0.1重量部未満となると、原料同士の反応性が著しく低下し、収率が極端に低下する傾向があり、一方、相間移動触媒の添加量が30重量部を超えると、精製が困難となる傾向がある。したがって、オキセタン化合物を製造する際に使用する相間移動触媒の添加量を、原料100重量部あたり、1.0~20.0重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、2.0~10.0重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0061】また、相間移動触媒の種類についても、特に制限されるものではないが、例えば、4級アンモニウ

ム塩および4級ホスホニウム塩あるいはいずれか一方の 化合物であることが好ましい。より具体的には、テトラ ーnーブチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアン モニウムブロミド、ベンジルトリエチルアンモニウムブ ロミド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミ ド、トリエチルヘキサデシルアンモニウムブロミド、ト リオクチルメチルアンモニウムブロミド、メチルトリフ ェニルホスホニウムブロミド、トリエチルヘキサデシル ホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムブ ロミド、テトラブチルホスホニウムブロミド等の1種単 独あるいは2種以上の組合わせが挙げられる。

【0062】(6)有機溶媒

次に、一般式(1)で表されるオキセタン化合物を製造 する際に使用する有機溶媒について説明する。かかる有 機溶剤としては、原料について良溶媒であり、また、製 造が容易となる観点から、大気圧下での沸点が250℃ 以下の液体であることが好ましい。このような有機溶媒 の例を挙げると、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの 炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲ ン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテ ル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒド ロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メ チルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびシク ロヘキサノンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチ ル、酢酸アミルおよびャーブチロラクトンなどのエステ ル類、ベンゼン、トルエンおよびキシレンなどの芳香族 炭化水素類の1種単独あるいは2種以上の組み合わせが 挙げられる。

【0063】[第3の実施形態]第3の実施形態は、一般式(1)で表されるオキセタン化合物(以下、オキセタン化合物と称する場合がある。)と、光酸発生剤とを含有した光硬化性組成物である。なお、第3の実施形態においても、第1~2の実施形態で説明したオキセタン化合物等がそのまま使用することができるため、それらの説明については、ここでは省略する。

【0064】(1)光酸発生剤の定義

第3の実施形態である光硬化性組成物に使用する光酸発生剤は、光などのエネルギー線を照射することにより分解して、オキセタン環を開環させて光硬化(架橋)可能な酸性活性物質を放出する化合物と定義される。そして、第3の実施形態では、酸性活性物質(カチオン)を発生させる光酸発生剤を使用することを特徴としている。また、光酸発生剤を分解し、酸性活性物質を発生するするために照射する光エネルギー線としては、可視光、紫外線、赤外線、X線、α線、β線、γ線などの使用が好ましい。但し、一定のエネルギーレベルを有し、速硬化が可能で、しかも照射装置が比較的安価で、小型な観点から、紫外線を使用することが好ましい。

 $[R^{12}-Ar^{1}-I^{+}-Ar^{2}-R^{13}][Y^{-}]$

[一般式(9)中、 R12およびR13は、それぞれ1価

【0065】(2)光酸発生剤の種類

次に、第3の実施形態に使用する光酸発生剤の種類を説明する。かかる光酸発生剤としては、一般式(7)で表される構造を有するオニウム塩(第1群の化合物)あるいは一般式(8)で表されるスルフォン酸誘導体(第2群の化合物)を使用することが好ましい。

[0066] $(R_a^7 R_b^8 R_c^9 R_c^{10} W)^{+m} (MZ_{m+n})^m$ (7)

【0067】 $Q_s-[S(=O)_2-R^{11}]_t$ (8) [一般式(8)中、Qは1価もしくは2価の有機基、 R^{11} は炭素数 $1\sim12$ の1価の有機基、添え字sは0又は1、添え字tは1又は2である。]

【0068】①第1群の化合物

まず、第1群の化合物であるオニウム塩は、光を受けることにより活性物質を放出することができる化合物である。したがって、第1群の化合物におけるアニオン $[M Z_{n+n}]$ の具体例として、テトラフルオロボレート(BF^{4-})、ヘキサフルオロホスフェート(PF^{6-})、ヘキサフルオロアンチモネート(SbF^{6-})、ヘキサフルオロアルセネート(AsF^{6-})、ヘキサクロロアンチモネート($SbC1^{6-}$)などが挙げられる。

【0069】また、第1群の化合物のオニウム塩において、上述したアニオン $[MZ_{\mathfrak{g+n}}]$ の代わりに、一般式 $[MZ^{\mathfrak{n}}OH^{-}]$ で表されるアニオンを有するオニウム塩を使用することも好ましい。さらに、過塩素酸イオン($C10^{4-}$)、トリフルオロメタンスルフォン酸イオン($FS0^{3-}$)、フルオロスルフォン酸イオン($FS0^{3-}$)、トルエンスルフォン酸イオン、トリニトロベンゼンスルフォン酸アニオン、トリニトロトルエンスルフォン酸アニオンなどの他のアニオンを有するオニウム塩を使用することも好ましい。

【0070】また、上述した第1群の化合物のうち、より好ましいのは、芳香族オニウム塩であり、特に好ましくは下記一般式(9)で表されるジアリールヨードニウム塩である。

 $[Y^{-}]$ (9)

の有機基であり、同一でも異なっていてもよく、R12お

よび R^{13} の少なくとも一方は炭素数が4以上のアルキル基を有しており、 Ar^1 および Ar^2 はそれぞれ芳香族基であり、同一でも異なっていても良く、 Y^- は1個の陰イオンであり、周期律表3族、5族のフッ化物陰イオンもしくは、 $C1O^{4-}$ 、 CF_3-SO_3 -から選ばれる陰イオンである。]

【0071】このようなジアリールヨードニウム塩とし ては、具体的に、(4-n-デシロキシフェニル)フェ ニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、 [4-(2-ヒドロキシーn-テトラデシロキシ)フェ ニル) フェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネ ート、[4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシロキ シ) フェニル] フェニルヨードニウム トリフルオロス ルホネート、〔4-(2-ヒドロキシ-n-テトラデシ ロキシ)フェニル)フェニルヨードニウム ヘキサフル オロホスフェート、〔4-(2-ヒドロキシ-n-テト ラデシロキシ)フェニル)フェニルヨードニウム テト ラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート、ビス (4) ーセーブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロ アンチモネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨー ドニウム ヘキサフルオロフォスフェート、ビス(4tーブチルフェニル) ヨードニウム トリフルオロスル ホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウ ム テトラフルオロボレート、ビス(ドデシルフェニ ル) ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビ ス (ドデシルフェニル) ヨードニウム テトラフルオロ ボレート、ビス (ドデシルフェニル) ヨードニウム へ キサフルオロフォスフェート、ビス(ドデシルフェニ ル) ヨードニウム トリフルオロメチルスルフォネート 等の1種単独または2種以上の組み合わせが挙げられ る。

【0072】②第2群の化合物

次に、第2群の化合物のスルフォン酸誘導体について説明する。好ましいスルフォン酸誘導体の種類としては、ジスルホン類、ジスルホニルジアゾメタン類、ジスルホニルメタン類、スルホニルベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類、1-オキシー2-ヒドロキシー3-プロピルアルコールのスルホネート類、ピロガロールトリスルホネート類、ベンジルスルホネート類が挙げられる。また、より好ましくはイミドスルホネートの中でトリフルオロメチルスルホネート誘導体である。

【0073】(3)光酸発生剤の添加量

次に、第3の実施形態に使用する光酸発生剤の添加量(含有割合)について説明する。かかる光酸発生剤の添加量は特に制限されるものではないが、オキセタン化合物100重量部に対して、通常0.1~15重量部の範囲内の値とするのが好ましい。光酸発生剤の添加量が0.1重量部未満となると、光硬化性が低下し、十分な

硬化速度が得られない傾向がある。一方、光酸発生剤の添加量が15重量部を超えると、得られる硬化物の耐候性や耐熱性が低下する傾向がある。したがって、光硬化性と得られる硬化物の耐候性等とのバランスがより良好な観点から、光酸発生剤の添加量を、オキセタン化合物100重量部に対して1~10重量部の範囲内の値とすることがより好ましい。

【0074】(4)添加剤等

第3の実施形態である光硬化性組成物には、本発明の目的や効果を損なわない範囲において、ビニルモノマー、ラジカル性光重合開始剤、光増感剤および有機溶剤などの添加剤等をさらに含有させることも好ましい。

【0075】のビニルモノマーおよびラジカル性光重合 開始剤

第3の実施形態である光硬化性組成物において、アクリルモノマー等のビニルモノマーと、ラジカル性光重合開始剤(ラジカル発生剤)とをそれぞれ添加してもよい。ラジカル発生剤は、光などのエネルギー線を受けることにより分解してラジカルを発生させ、このラジカルによってラジカル反応性基を重合反応させる化合物である。したがって、別途光硬化性組成物に対して添加したビニルモノマーを、開環させ、高分子量化あるいは架橋させることができる。

【0076】②光增感剤

第3の実施形態である光硬化性組成物において、光酸発生剤と併用して光増感剤を配合してもよい。光増感剤は、光などのエネルギー線を有効に吸収し、光酸発生剤を有効に分解させることができる化合物である。このような光増感剤としては、チオキサントン、ジエチルチオキサントンおよびチオキサントラキノンおよびアントラキノンおよびアントラセン誘導体; ペリレンおよびペリレンの誘導体; キサンテン、チオキサンテンおよびチオキサンテンの誘導体; キサンテン、チオキサンテンおよびチオキサンテンの誘導体; クマリンおよびケトクマリン等を挙げることができる。また、これらの光増感剤中で、より好ましい化合物としては、ジエチルチオキサントンおよびブロムアントラセンである。

【0077】また、光増感剤の添加量は特に制限されるものではないが、光酸発生剤100重量部に対して、0.01~300重量部の範囲内の値とすることが好ましい。光増感剤の添加量が0.01重量部未満となると、添加効果が発現しない傾向があり、一方、300重量部を超えると、耐候性等を低下させる傾向がある。したがって、添加効果の発現性と、耐候性等とのバランスがより良好な観点から、光増感剤の添加量を、光酸発生剤100重量部に対して、0.5~100重量部の範囲内の値とすることがより好ましく、1.0~50重量部の範囲内の値とすることがさらに好ましい。

【0078】3有機溶媒

第3の実施形態である光硬化性組成物において、有機溶媒を配合することが好ましい。有機溶媒を添加することにより、オキセタン化合物と、光酸発生剤とをより均一に混合するこができる。また、光硬化性樹脂組成物の粘度を調節して使用性や塗膜性を向上させることもできる。したがって、有機溶媒を配合することにより、光硬化性樹脂組成物の粘度を1~10000cps(25℃)の範囲内の値とするのが好ましい。粘度がこれらの範囲を超えると、均一な塗膜を形成することが困難となる傾向がある。

【0079】また、使用する有機溶媒としては、本発明 の目的、効果を損なわない範囲で選ぶことができるが、 通常、大気圧下での沸点が50~200℃の範囲内の値 を有する有機化合物であり、各成分を均一に溶解させる 有機化合物であれば好ましい。したがって、好ましい有 機溶媒としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの 炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲ ン化炭化水素類:メチルアルコール、エチルアルコー ル、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、 t-ブチルアルコール等のアルコール類;ジブチルエー テル、エチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒ ドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類;アセトン、 メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロ ヘキサノンなどのケトン類;酢酸エチル、酢酸ブチル、 酢酸アミル、ケーブチロラクトンなどのエステル類;ベ ンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等が 挙げられる。これらは1種または2種以上を組み合わせ て用いることが可能である。

【0080】 4その他

第3の実施形態である光硬化性組成物において、さらに各種の添加剤を含有することが好ましい。このような添加剤としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウロロプレン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレンーブタジエン樹脂、ポリエステル樹脂、キシレン樹脂、ナンン樹脂、カーン系樹脂、ヤー、シリコーン系樹脂、ポリスルフィド系樹脂などのポリマーやオリゴノーが挙げられる。また、その他の添加剤として、フェノーが挙げられる。また、その他の添加剤として、フェノーが挙げられる。また、その他の添加剤として、フェノーチアジン、2,6ージーセーブチルー4ーメチルフェ剤;エラントの重合禁止剤;重合開始助剤;レベリング剤;素外線吸収剤;酸化防止剤;シランカップリング剤;無機充填剤;顔料;染料などが挙げられる。

【0081】(4)使用方法

まず、第3の実施形態である光硬化性組成物を使用する場合、基材(適用部材)にコーテイングする方法が一般に採られる。ここで、光硬化性組成物のコーテイング方法としては、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、カーテンコート

法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはイン クジェット法などの方法を用いることが好ましい。

【0082】また、第3の実施形態である光硬化性組成物を光硬化させる手段は、特に制限されるものではなく、種々の常法手段を採用することができる。例えば、高圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、エキシマーランプなどの光源を用いて、塗膜全面に光照射することが好ましい。また、レーザ光、あるいはレンズ、ミラーなどを用いて得られた収束光等を走査させながら光硬化性組成物に照射することも好ましい。さらに、所定のパターンの光透過部を有するフォトマスクを用い、このフォトマスクを介して非収束光を組成物に照射したり、あるいは、多数の光ファイバーを束ねてなる導光部材を用い、この導光部材における所定のパターンに対応する光ファイバーを介して光を組成物に照射することも好ましい。

【0083】[第4の実施形態]第4の実施形態は、一般式(1)で表されるオキセタン化合物と、光酸発生剤と、反応性希釈剤とを含有した光硬化性組成物である。このように反応性希釈剤を添加(配合)することにより、得られる光硬化物の物性を調節したり、あるいは光硬化性組成物の光反応性を調節することができる。なお、第4の実施形態においても、第1~3の実施形態で説明したオキセタン化合物や光酸発生剤あるいは使用方法等がそのまま使用することができるため、ここでの説明は省略する。

【0084】(1)反応性希釈剤の配合量

第4の実施形態において、反応性希釈剤の配合量(添加量)は特に制限されるものではないが、例えば、オキセタン化合物100重量部に対して、0.1~100重量部の範囲内の値とするのが好ましい。反応性希釈剤の配合量が1重量部未満となると、添加効果が発現しない傾向があり、一方、100重量部を超えると、得られた光硬化物の耐熱性や耐候性が低下する傾向がある。したがって、反応性希釈剤の配合量を1.0~50重量部の範囲内の値とするのがより好ましく、2.0~30重量部の範囲内の値とするのがさらに好ましい。

【0085】(2)反応性希釈剤の種類

次に、第4の実施形態に使用する反応性希釈剤の種類について説明する。かかる反応性希釈剤として、①カチオン重合性モノマーおよび②エチレン性不飽和モノマーあるいはいずれか一方のモノマーを配合することが好ましい。なお、エチレン性不飽和モノマーの種類については、第1の実施形態で既に説明したので、ここでの説明は省略する。

【0086】のカチオン重合性モノマー

反応性希釈剤であるカチオン重合性モノマーとは光酸開始剤の存在下で光照射することにより重合反応や架橋反応を起こす有機化合物と定義される。したがって、例えば、エポキシ化合物、オキソラン化

合物、環状アセタール化合物、環状ラクトン化合物、チイラン化合物、チエタン化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシ化合部とラクトンとの反応生成物であるスピロオルソエステル化合物、エチレン性不飽和化合物、環状エーテル化合物、環状チオエーテル化合物、ビニル化合物などが挙げられる。これらのカチオン重合性モノマーは、1種単独、あるいは2種以上を組み合わせて使用することも好ましい。

【0087】また、上述したカチオン重合性モノマーと してのエポキシ化合物は、例えばビスフェノールAジグ リシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエー テル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、臭素化 ビスフェノールAジグリシジルエーテル、臭素化ビスフ ェノールFジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノー ルSジグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂、 水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビス フェノールFジグリシジルエーテル、水添ビスフェノー ルSジグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロへ キシルメチルー3', 4'-エポキシシクロヘキサンカル ボキシレート、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル -5、5-スピロ-3、4-エポキシ)シクロヘキサン ーメタージオキサン、ビス(3,4-エポキシシクロへ キシルメチル) アジペート、ビニルシクロヘキセンオキ サイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス (3, 4-エポキシー6-メチルシクロヘキシルメチ ル) アジペート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロ ヘキシルー3', 4'ーエポキシー6'ーメチルシクロヘ キサンカルボキシレート、メチレンビス(3,4-エポ キシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンジエポキ サイド、エチレングリコールのジ(3,4-エポキシシ クロヘキシルメチル) エーテル、エチレンビス(3,4 -エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキ シヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒ ドロフタル酸ジー2-エチルヘキシル、1,4-ブタン ジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオ ールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジル エーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエー テル、ボリエチレングリコールジグリシジルエーテル、 ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類;エ チレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン などの脂肪族多価アルコールに1種または2種以上のア ルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリ エーテルポリオールのポリグリシジルエーテル類:脂肪 族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類;脂肪族高級 アルコールのモノグリシジルエーテル類;フェノール、 クレゾール、ブチルフェノールまたはこれらにアルキレ ンオキサイドを付加して得られるポリエーテルアルコー ルのモノグリシジルエーテル類;高級脂肪酸のグリシジ ルエステル類;エポキシ化大豆油;エポキシステアリン 酸ブチル;エポキシステアリン酸オクチル;エポキシ化 アマニ油;エポキシ化ポリブタジエンなどが例示される。

【0088】また、エポキシ以外の他のカチオン重合性 モノマーとしては、トリメチレンオキシド、3,3ージ メチルオキセタン、3,3-ジクロロメチルオキセタ ン、3-エチル-3-フェノキシメチルオキセタン、ビ ス(3-エチルー3-メチルオキシ)ブタンなどのオキ セタン類; テトラヒドロフラン、2,3-ジメチルテト ラヒドロフランなどのオキソラン類;トリオキサン、 1,3-ジオキソラン、1,3,6-トリオキサンシク ロオクタンなどの環状アセタール類; β-プロピオラク トン、 ε - カプロラクトンなどの環状ラクトン類; エチ レンスルフィド、1,2-プロピレンスルフィド、チオ エピクロロヒドリンなどのチイラン類;3,3ージメチ ルチエタンなどのチエタン類;エチレングリコールジビ ニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテ ル、トリメチロールプロパントリビニルエーテルなどの ビニルエーテル類; エポキシ化合物とラクトンとの反応 によって得られるスピロオルソエステル類;ビニルシク ロヘキサン、イソブチレン、ポリブタジエンなどのエチ レン性不飽和化合物類;上記の各化合物の誘導体などが 例示される。

【0089】また、上述したカチオン重合性モノマーの うち、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水 添ビスフェノールFジグリシジルエーテル、3,4-エ ポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシク ロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシ シクロヘキシルメチル) アジペート、1,4-ブタンジ オールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオー ルジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエ ーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテ ル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポ リエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロ ピレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。 【0090】また、特に好ましいカチオン重合性モノマ ーは、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルー3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル) アジペート など、1分子中に2個以上の脂環式エポキシ基を有する エポキシ化合物である。反応性希釈剤の全体量を100 重量%としたときに、これらのエポキシ化合物を50重 量%以上の割合で含むことにより、カチオン重合反応速 度 (硬化速度)がより速くなり、硬化時間の短縮化を図 ることができる。

【0091】②エチレン性不飽和モノマー

反応性希釈剤として、第1の実施形態で説明した、共重 合モノマーとしてのエチレン性不飽和モノマーをそのま ま使用することができる。このようにエチレン性不飽和 モノマーを使用することにより、光硬化において、ラジ カル重合反応を併用することができる。したがって、よ り速い光硬化速度を得ることができる。

【0092】ここで、第4の実施形態においてエチレン性不飽和モノマーを使用する場合、ラジカル性光重合開始剤(ラジカル発生剤)をさらに添加することが好ましい。ラジカル発生剤は、光等のエネルギー線を受けることにより分解してラジカルを発生させ、このラジカルによってラジカル重合性基を重合反応させる化合物である。

【0093】このようなラジカル発生剤としては、例え ばアセトフェノン、アセトフェノンベンジルケタール、 アントラキノン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシー2-メチルプロパン-1-オン、カル バゾール、キサントン、4-クロロベンゾフェノン、 4,4'-ジアミノベンゾフェノン、1,1-ジメトキ シデオキシベンゾイン、3,3'-ジメチル-4-メト キシベンゾフェノン、チオキサントン系化合物、2-メ チルー1ー [4-(メチルチオ)フェニル] ー2-モル フォリノープロパンー2ーオン、2ーベンジルー2ージ メチルアミノー1ー(4ーモルフォリノフェニル)-ブ タン-1-オン、トリフェニルアミン、2,4,6-ト リメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、 ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリーメチルペンチルフォスフィンオキサイド、ベンジ ルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフ ェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェ ニルプロパン-1-オン、フルオレノン、フルオレン、 ベンズアルデヒド、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾ インプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾフェノ ン誘導体、ミヒラーケトン、3-メチルアセトフェノ ン、3、3'、4、4'ーテトラ(tーブチルパーオキシ カルボニル)ベンゾフェノン(BTTB)等が挙げられ る。なお、かかるラジカル発生剤は、1種を単独で使用 することもできるし、あるいは2種以上を組み合わせて 使用することができる。

【0094】なお、ラジカル発生剤の添加量は特に制限されるものではないが、エチレン性不飽和モノマー100重量部に対して通常0.01~10重量部の範囲内の値であり、好ましくは0.1~5重量部の範囲内の値である。

[0095]

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明 はこれら実施例の記載に限定されるものではない。ま た、実施例中、各成分の配合量は特に記載のない限り重 量部を意味している。

【0096】[実施例1]

(オキセタン化合物の合成) 撹拌機、温度計、冷却機および滴下ロートを備えた5リットルのセパラブルフラスコ内に、1.2リットルのヘキサンと、1560gの50重量%水酸化ナトリウム水溶液とを収容した後、相間移動触媒として、53gのテトラーnーブチルアンモニ

ウムブロミド(0.16モル、和光純薬工業(株)製)を加えた。次いで、予め作成しておいた、139gの3ーメチルー3ーオキセタンメタノール(1.36モル、アルドリッチ社製)と、369gの2ークロロエチルビニルエーテル(3.46モル、日曹丸善ケミカル(株)製)とからなる混合溶液を、室温(25℃)で、セパラブルフラスコ内に滴下した。

【0097】滴下終了後、オイルバスを用いてセパラブルフラスコを加熱し、セパラブルフラスコ内の温度を67℃とした。その温度で、5時間還流しながら、3ーメチルー3ーオキセタンメタノールと、2ークロロエチルビニルエーテルとを反応させて、反応液を得た。得られた反応液を氷温冷却した後、この反応液に対して、同様に氷温冷却した水を2.4リットル加えて激しく振とうした。その後、水層と有機層を分液して、有機層のみを採取した。得られた有機層に対し、50(g)の炭酸カルシウムを加えて脱水した。乾燥後の有機層から減圧機縮によって、有機溶媒であるヘキサンを除去し、さらに、温度67℃、圧力5mmHgの条件で真空蒸留し、精製物を得た。

【0098】(オキセタン化合物の評価)得られた精製物につき、赤外吸収スペクトルの測定、プロトン-NMRの測定およびC.H.N.の元素分析を行った。また、得られた精製物につき、ラジカル反応性の評価および他のビニルモノマーとの共重合性の評価を行った。

【0099】(1)赤外吸収スペクトルの測定上述したフーリエ変換型赤外分光装置JIR-5500を用いて、KBr法により、室温(25℃)、解像度4cm⁻¹、ゲイン1倍、スキャン回数2回の条件で測定した。図1に、測定した赤外吸収スペクトルを示す。なお、参考のために、2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルを合成する際に原料として用いた、下記式(10)で表される3-メチルー3ーオキセタンメタノールの赤外吸収スペクトルを図3に示し、同様に、下記式(11)で表される2-クロロエチルビニルエーテルの赤外吸収スペクトルを図4に示す。

[0100]

【化10】

【0102】図1に示す赤外吸収スペクトルから理解されるように、波数977cm⁻¹に、オキセタン環の振動に帰属する顕著なピークが表れている。また、波数1618cm⁻¹に、ビニル基の伸縮振動に帰属する顕著なピークが表れている。さらに、波数1128cm⁻¹に、メトキシ部分のエーテル結合に帰属するピークが表れており、波数1047cm⁻¹および波数1203cm⁻¹にビニル基に隣接したエーテル結合に帰属するピークが表れている。よって、得られた精製物は、後述するプロトンーNMRスペクトルおよびCHNの元素分析の結果を加味して、2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルであることが確認された。

【 0 1 0 4 】 図 2 に示したプロトンーNMRスペクトルから理解されるように、

 $\delta = 1.3$ (ピーク形状s、3H、 CH_3 ーオキセタン 環における CH_3 水素に帰属)、

 δ =3.5 (ピーク形状s、2H、オキセタン環に隣接するCH₂ 水素に帰属)、

 $\delta = 3.7$ (ピーク形状m、2H、 $-CH_2$ $-CH_2$ - $O-CH=CH_2$ における左側から二番目の CH_2 水素に帰属)

 δ =3.9 (ピーク形状m、2H、 $-CH_2-CH_2-O$ - $CH=CH_2$ における左側の CH_2 水素に帰属)、

 $\delta = 4.0 \sim 4.2$ (ピーク形状4重線、2H、-CH = CH2 における右側のCH2 水素に帰属)、

 $\delta=4$. 3 \sim 4. 5 (ピーク形状dd、4H、オキセタン環中のCH₂ 水素に帰属)、および

る=6.5 (ピーク形状dd、1H、−CH=CH₂ におけるCH水素に帰属)

というデータが得られた。

【0105】(3) C. H. N. の元素分析 元素分析装置CHNコーダーMT-3型(ヤナコ(株)製)を用いて、炭素および水素の重量比を算出した。その結果、炭素60.12重量%および水素9.34重量%という重量比率が得られた。また、得られた精製物を、2-(3-メチルー3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルとした時の理論重量(計算値)である、炭素62.74重量%および水素9.37重量%という値と極めて良い一致を示すことを確認した。

【0106】(4)ラジカル反応性の評価 内容積0.5リットルの電磁撹拌機付きステンレス製オートクレーブを、窒素ガスを用いて十分に窒素置換した。次いで、このオートクレーブ内に、得られた精製物(2-(3-メチルー3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテル)20gと、ラジカル発生剤として過酸化ベンゾイル0.2gと、有機溶剤として酢酸エチル200gとを収容した。そして、オートクレーブ内を十分に撹拌した後、ドライアイスおよびメタノールを用いて、オートクレーブ内の温度を-50℃まで冷却し、再度窒素ガスを用いて、系内の酸素を除去した。

【0107】次いで、オートクレーブ内の温度を70℃に昇温させ、撹拌しながら、20時間かけて2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルのラジカル重合を行った。その後、オートクレーブを水冷し、反応を停止させた後、オキセタン重合体溶液(ポリマー溶液)を得た。得られたオキセタン重合体溶液を、多量のメタノール中に投入し、オキセタン重合体を析出させた。その後、多量のメタノールを用いて、オキセタン重合体を洗浄し、さらに、温度50℃で真空乾燥を行い、精製したオキセタン重合体を得た。したがって、得られた精製物である2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルは、優れたラジカル重合性を有することが確認された。

【0108】(5)共重合性の評価

(オキセタン共重合体の作成)内容積0.5リットルの電磁撹拌機付きステンレス製オートクレーブを、窒素ガスを用いて十分に窒素置換した。次いで、このオートクレーブ内に、得られた精製物(2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテル)19.0gと、エチルビニルエーテル31.8gとを収容した。さらに、ラジカル発生剤としてノニオン性反応性乳化剤(旭電化(株)製、NE-30)10gと、アゾ基含有ポリジメチルシロキサン(和光純薬工業(株)製、VPS-1001)1.0gと、過酸化ラウロイル0.5gとを収容し、最後に有機溶剤として酢酸エチル300gを収容した。そして、共重合成分等を十分に撹拌した後、ドライアイスおよびメタノールを用いて、オートクレーブ内の温度を-50℃まで冷却し、再度窒素ガスを用いて、系内の酸素を除去した。

【0109】次いで、ヘキサフルオロプロピレン(ガス)99.3gをオートクレーブ内に導入した後、オートクレーブ内の温度を70℃に昇温させた。なお、70℃に昇温した時点での、オートクレーブ内の圧力は5.8kgf/cm²であった。オートクレーブ内の共重合成分等を撹拌しながら、温度を70℃に保持したまま、20時間かけてラジカル重合を行った。そして、オートクレーブ内の圧力が2.5kgf/cm²まで低下した時点で、オートクレーブを水冷し、反応を停止させた。オートクレーブ内の温度が室温まで降下したのを確認し

た後、オートクレーブを開放し、未反応モノマーを系外 に放出させるとともに、オキセタン共重合体溶液(ポリ マー溶液)を採り出した。

【0110】得られたオキセタン共重合体溶液を、多量のメタノール中に投入し、オキセタン共重合体を析出させた。その後、多量のメタノールを用いて、オキセタン共重合体を洗浄し、さらに、温度50℃で真空乾燥を行い、精製したオキセタン共重合体を得た。したがって、得られた精製物である2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルは、他の共重合性モノマーと優れた相溶性を有することが確認された。また、得られたオキセタン共重合体は、以下の様な評価項目において、それぞれ5回測定し、均一な特性(値)を示すことも確認された。

【0111】(オキセタン共重合体の評価)

(1)数平均分子量の測定

得られたオキセタン共重合体を、濃度0.5重量%となるようにTHF(テトラヒドロフラン)に溶解させた。次いで、GPC装置HLC-8020(東ソー(株)製)を用いて、GPCカラムからの溶出時間を屈折率計(RI)で検知し、得られた溶出時間から、ポリスチレン換算分子量として、数平均分子量を算出した。その結果、得られたオキセタン共重合体の数平均分子量は4000であった。

【0112】(2)フッ素含量

得られたオキセタン共重合体のフッ素含量を、アリザリンコンプレクソン法に準拠して測定した。その結果、得られたオキセタン共重合体のフッ素含量は48.0重量%であった。

【0113】(3)ガラス転移温度の測定

得られたオキセタン共重合体のガラス転移温度を、DS C装置910(デュボン社製)を用いて、(昇温速度10℃/分、窒素気流使用)の条件で測定した。その結果、得られたオキセタン共重合体のガラス転移温度は28.0℃であった。

【0114】(4)接触角の測定

得られたオキセタン共重合体の接触角を、FASE

(株) 製CA-X型接触角計を用いて、温度23℃、湿度50%RHの条件で測定した。その結果、純水に対するオキセタン共重合体の接触角は97°であった。なお、接触角が90°以上であれば、一般に優れた揺水性があるということができる。

【0115】(6)カチオン重合性の評価1

得られた精製物である2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテル100重量部に対し、熱酸発生剤であるサンエイドSI-80L(三新化学(株))を3重量部添加し、均一に混合した。得られた混合液を、石英板上にバーコーター(No.10)を用いて塗布し、均一な厚さの塗膜を形成した。この塗膜を、オーブンを用いて、100℃、1時間の条件で加熱

したところ、無色透明な硬化膜が得られた。したがって、得られた精製物である2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)エチルビニルエーテルは、優れた熱力チオン重合性を有することが確認された。

【0116】(7)カチオン重合性の評価2

【0117】 [比較例1] オキセタン基以外に、分子内にエーテル結合を一つ有する化合物として、プロペニルエーテルプロピレンカーボネート(ISP社製)のラジカル重合性を評価した。まず、内容積0.5リットルの電磁撹拌機付きステンレス製オートクレーブを、窒素ガスを用いて十分に窒素置換した。次いで、このオートクレーブ内に、プロペニルエーテルプロピレンカーボネート20.0gと、ラジカル発生剤として過酸化ベンゾイル0.2gと、有機溶剤として酢酸エチル200gとを収容した。そして、オートクレーブ内を十分に撹拌した後、ドライアイスおよびメタノールを用いて、オートクレーブ内の温度を一50℃まで冷却し、再度窒素ガスを用いて、系内の酸素を除去した。

【0118】次いで、オートクレーブ内の温度を70℃に昇温させ、撹拌しながら、20時間かけてプロペニルエーテルプロピレンカーボネートのラジカル重合を行った。そして、ラジカル反応後の溶液を、実施例1と同様に、多量のメタノール中に投入し、再沈精製を行ったが、固形分として高分子量体を得ることができなかった。したがって、プロペニルエーテルプロピレンカーボネートのラジカル重合性が乏しいことが確認された。

【0119】また、実施例1と同様に、オートクレーブ内に、ヘキサフルオロプロピレン(ガス)をオートクレーブ内に導入した後、共重合反応を行ったが、固形分としての共重合体を得ることができなかった。したがって、プロペニルエーテルプロピレンカーボネートは、ラジカル重合性に乏しいばかりか、フッ素系不飽和モノマーとの相溶性に乏しいことが確認された。

[0120]

【発明の効果】本発明のオキセタン化合物により、ラジカル重合反応性およびカチオン重合反応性に優れるとともに、他の不飽和モノマー(ビニルモノマー等)、特に一般に相溶性に乏しいフッ素系ビニルモノマーとの共重

合性に優れたオキセタン化合物を提供することができる ようになった。

【 O 1 2 1 】また、本発明のオキセタン化合物の製造方法に則して、オキセタンアルコール化合物と、ハロゲン化ビニルエーテル化合物とを、相間移動触媒の存在下に反応させることにより、オキセタン化合物が効率的に得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ) エチルビニルエーテルの赤外吸収スペクトルである。

【図2】2-(3-メチル-3-オキセタンメトキシ)

エチルビニルエーテルのプロトン-NMRスペクトルである。

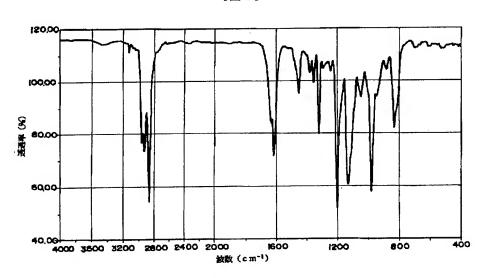
【図3】3-メチル-3-オキセタンメタノールの赤外 吸収スペクトルである。

【図4】2ークロロエチルビニルエーテルの赤外吸収スペクトルである。

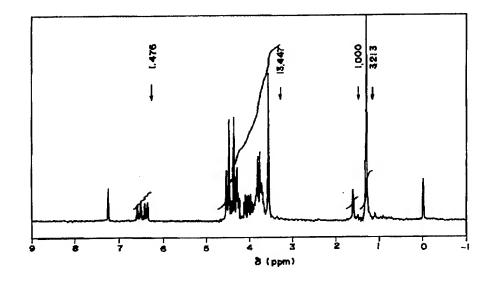
【図5】3-メチル-3-オキセタンメタノールのプロトン-NMRスペクトルである。

【図6】2-クロロエチルビニルエーテルのプロトンーNMRスペクトルである。

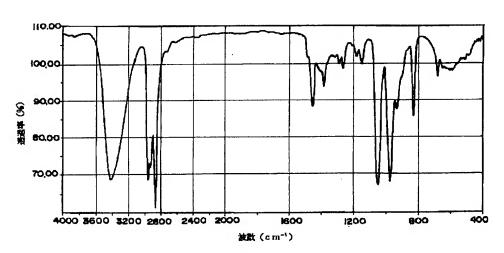
【図1】



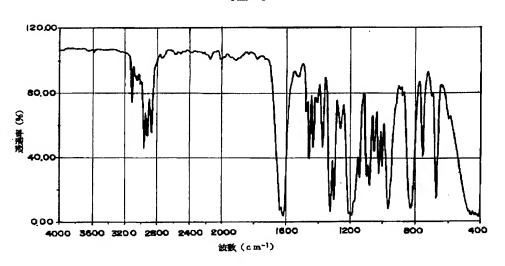
【図2】





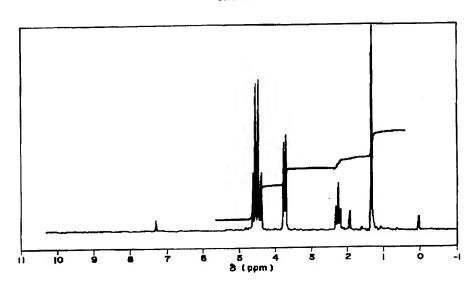


【図4】

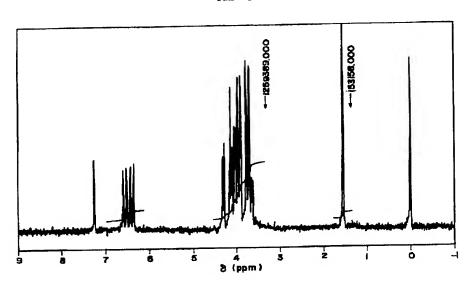


(17) \$2000-26444 (P2000-264JL

【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 // C O 7 B 61/00 識別記号 300 FI C07B 61/00 テーマコート'(参考)

(72)発明者 佐藤 穂積

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ エスアール株式会社内 Fターム(参考) 4CO48 TT02 UU03 UU05 XX02 XX05 4CO63 AA01 BB01 CC75 CC92 DD72

> EE05 EE10 4H039 CA61 CD10 CD20

300